

УДК 691.3:699.874

# БИОСТОЙКОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ К ПЛЕСНЕВЫМ ГРИБАМ

канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА;  
канд. техн. наук, доц. Ю.В. ВИШНЯКОВА; А.А. ШАУРО  
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты исследований биостойкости цементного камня, модифицированного суперпластификатором Стахемент 2000М Ж30 и комплексными добавками на его основе. Степень воздействия плесневых грибов на цементный камень оценивалась путем погружения образцов в модельную среду из растворов трех органических кислот, являющихся продуктами жизнедеятельности микроорганизмов. Показано, что образцы цементного камня с комплексными добавками более устойчивы к воздействию агрессивной среды по показателям прочности, потери массы и изменения уровня pH модельной среды. Установлено, что комплексные добавки Стахемент 2000М Ж30+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Стахемент 2000М Ж30+KMnO<sub>4</sub> в оптимальных дозировках обладают фунгицидным действием и позволяют получить цементный камень, устойчивый к воздействию плесневых грибов.

**Ключевые слова:** биостойкость, цементный камень, комплексные добавки, модельная среда, плесневые грибы.

**Введение.** Бетон и железобетон был и остается наиболее массовым конструкционным материалом для строительства зданий и сооружений, который в ходе эксплуатации подвергается различным коррозионным воздействиям, в том числе и биологической коррозии. Благодаря пористой структуре бетон является потенциально благоприятной средой обитания для микроорганизмов. Бактерии, плесневые грибы поражают поверхности конструкций, контактирующих с агрессивными веществами из газовых выбросов, жидких отходов различных производств, а также отходов жизнедеятельности населения на предприятиях пищевой промышленности, сельскохозяйственного назначения и коммунальных хозяйств.

Участились случаи обильного роста плесени в теплые и влажные сезоны при эксплуатации жилых домов в ванных комнатах, на оконных откосах, за шкафами и стенками, под подоконниками. Появление плесени может быть вызвано как объективными причинами (строительными дефектами, установкой пластиковых стеклопакетов в старых домах, нарушающих вентиляцию), так и неправильной эксплуатацией (искусственное создание высокой влажности, неправильный температурный режим отопления и плохое проветривание).

При недостаточной стойкости к биологической коррозии снижается эксплуатационная надежность изделий и конструкций из бетона, ухудшается их внешний вид и экологическая ситуация в зданиях. В этой связи актуальными являются исследования биостойкости бетонов, модифицированных пластифицирующими добавками и комплексами на их основе, которые используются для изготовления широкой номенклатуры сборных железобетонных конструкций и в монолитном строительстве.

**Основная часть.** Известно, что биологическому повреждению материалов способствуют не столько сами микроорганизмы, сколько продукты их метаболизма. Сильнейшими агрессивными метаболитами плесневых грибов являются органические кислоты: фумаровая, янтарная, яблочная, лимонная, глюконовая, молочная, щавелевая, уксусная [1]. Для проведения эксперимента использовалась методика, предложенная Д.А. Куколевой в работе [2], заключающаяся в оценке степени воздействия микроорганизмов на исследуемый материал путем погружения образцов материала в модельную среду из растворов трех органических кислот (таблица 1).

Таблица 1. – Состав модельной среды

Наименование компонента	Концентрация, %	Содержание в смеси, %
Уксусная кислота	1	35
Щавелевая кислота	0,1	49
Лимонная кислота	1	16

## Испытания образцов на биостойкость

Образцы после тепловлажностной обработки (ТВО) укладывались на дно эксикатора (диаметром 200 мм) таким образом, чтобы расстояние между ними составляло не менее 20 мм, что исключало их контакт друг с другом. Образцы заливали раствором органических кислот состава, приведенного в таблице 1, – зеркало воды на 20 мм выше верхней грани образцов. Для оценки сопротивления образцов при действии на них продуктов жизнедеятельности микроорганизмов периодически осуществлялся кон-

троль массосодержания, уровня pH среды, а по окончании экспозиции образцы испытывались на сжатие в возрасте 3 и 5 месяцев. Испытания образцов на сжатие осуществлялись согласно ГОСТ 10180-2012 [3] на испытательном прессе ИП-100. Для измерения уровня pH использовался pH-метр типа pH-150 М.

Объектом исследования являлись образцы цементного камня кубической формы размерами 20×20×20 мм с водоцементным отношением 0,3. Составы исследуемых образцов цементного камня приведены в таблице 2. Для изготовления образцов использовался портландцемент ОАО «Белорусский цементный завод» ЦЕМ I – 42,5 Н и химические добавки: суперпластификатор Стахемент 2000М Ж30, сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и комплексные добавки Стахемент 2000М Ж30 +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Стахемент 2000М Ж30 +  $\text{KMnO}_4$ .

Таблица 2. – Составы исследуемых образцов цементного камня

Номер состава	Химические добавки		Прочность на сжатие, $R_{сж.}$ , МПа	Плотность, $\text{кг/м}^3$
	Наименование	Количество, % от массы цемента		
1	Без добавки	–	36,36	2062
2	Стахемент 2000М Ж30	0,6	25,75	2109
3	Стахемент 2000М Ж30+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,6+1	39,18	2160
4	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1	23,23	2055
5	Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$	0,6+0,1	28,20	2131
6	Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$	0,6+0,3	26,14	2195
7	Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$	0,6+0,5	24,98	2205

Наличие в исследуемых составах суперпластификатора Стахемент 2000М Ж30 способствует увеличению подвижности цементного теста при постоянном водоцементном отношении (В/Ц), снижению водопотребности цементного теста для равноподвижных смесей до 5%. Пептизирующее действие суперпластификатора Стахемент 2000М Ж30 приводит к образованию мелкокристаллической структуры, способствующей уплотнению цементного камня. Так, плотность модифицированных образцов цементного камня увеличилась до 7%.

В качестве ускорителя твердения использовался сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), который, в свою очередь, ускоряет гидратационные процессы и структурообразование цементного камня. При введении в состав цементного камня добавки ускорителя твердения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  заряд клинкерных частиц уменьшается [4], что приводит в начальный период к уменьшению слоя адсорбируемой ими воды, создавая предпосылки для получения более плотного и прочного цементного камня (состав № 3). Наряду с этим вводимая добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  увеличивает скорость взаимодействия клинкерных фаз цемента с водой (гидратация), а следовательно и скорость твердения цементного камня.

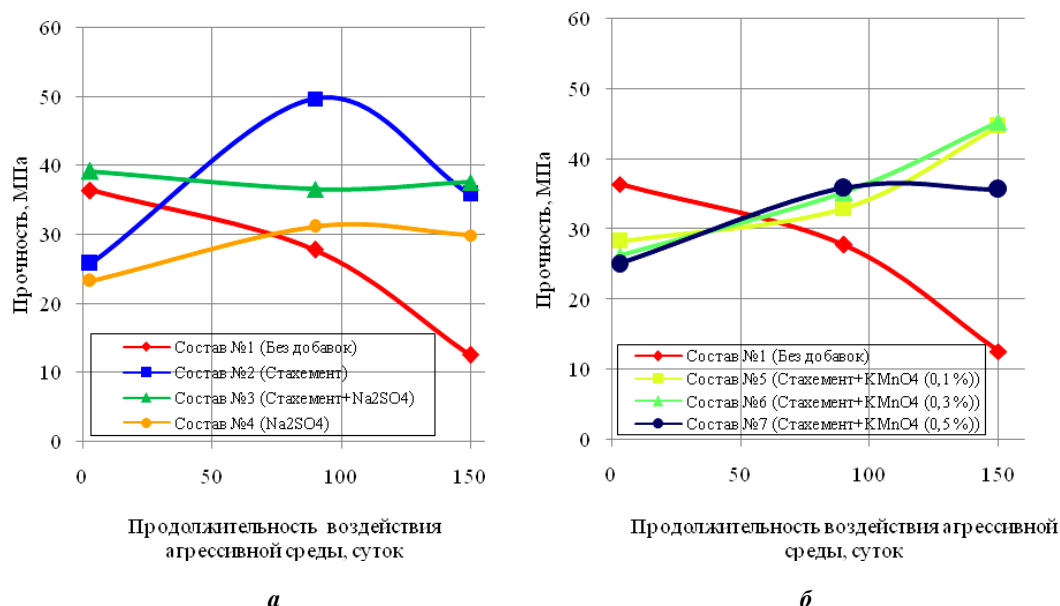
Испытания показали, что введение суперпластификатора Стахемент 2000М Ж30 совместно с ускорителем твердения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к повышению прочности на 7,76%, плотности цементного камня на 4,75% по сравнению с образцом без добавок. Введение перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  совместно с суперпластификатором Стахемент 2000М Ж30 приводит к повышению плотности образцов на 3,34% при концентрации перманганата калия 0,1% от массы цемента; на 6,45% при концентрации перманганата калия 0,3% от массы цемента; на 6,94% при концентрации перманганата калия 0,5% от массы цемента. Однако отмечается замедление набора прочности на начальном этапе твердения.

Изменение прочности исследуемых образцов в зависимости от продолжительности воздействия агрессивной среды представлено в таблице 3. Прочность образцов в возрасте 3 суток после ТВО сравнивалась с прочностью образцов после 3 и 5 месяцев нахождения в модельной среде.

Таблица 3. – Изменение прочности исследуемых образцов в зависимости от продолжительности воздействия агрессивной среды

Номер состава	Прочность на сжатие $R_{сж.}$ , МПа (%) после ТВО в возрасте 3 суток	Прочность на сжатие $R_{сж.}$ , МПа (%) при выдерживании образцов в агрессивной среде	
		3 месяца	5 месяцев
1	36,36 (100)	27,76 (76,35)	12,54 (34,49)
2	25,75 (70,82)	49,63 (136,50)	35,79 (98,43)
3	39,18 (107,76)	36,57 (100,58)	37,58 (103,36)
4	23,23 (63,89)	31,10 (85,53)	29,85 (82,10)
5	28,20 (77,56)	32,90 (90,48)	44,63 (122,75)
6	26,14 (71,89)	35,24 (96,92)	45,26 (124,48)
7	24,98 (68,70)	35,82 (98,52)	35,61 (97,98)

Влияние продолжительности воздействия агрессивной среды на прочность цементного камня, модифицированного добавками: суперпластификатором Стахемент 2000М Ж30, ускорителем твердения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , комплексными добавками Стахемент 2000М Ж30+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$  (концентрация  $\text{KMnO}_4$  варьировалась: 0,1, 0,3, 0,5%) – проиллюстрировано на рисунке 1 (а, б).



**Рисунок 1. – Влияние продолжительности воздействия агрессивной среды на прочность цементного камня, модифицированного добавками Стахемент 2000М Ж30+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (а) и Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$  (б)**

Установлено, что прочность образцов без добавок (состав № 1) значительно снижается под действием агрессивной среды органических кислот. Так, прочность образцов контрольного состава в возрасте 3 месяцев снизилась на 23,65%, а в возрасте 5 месяцев – на 65,51%. Образцы с добавками оказались более устойчивы к воздействию агрессивной среды. Если на ранних сроках твердения (3 суток после ТВО) наблюдается замедление процесса набора прочности, то испытания в более поздние сроки, через 3 месяца и 5 месяцев нахождения в агрессивной среде, показали продолжение набора прочности и превышение прочности бездобавочного образца составами, модифицированными комплексными добавками Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$  и Стахемент 2000М Ж30+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В возрасте 5 месяцев не было выявлено отрицательного воздействия агрессивной среды на составы № 3, № 5 и № 6.

Установлено, что прочность состава № 5, модифицированного добавкой Стахемент 2000М Ж30 (0,6%)+ $\text{KMnO}_4$  (0,1%), по сравнению с прочностью состава № 1 (без добавок) первоначально в возрасте 3 суток была ниже на 38,94%, но через 3 месяца выдерживания в агрессивной среде наблюдается рост прочности, а в возрасте 5 месяцев уже отмечается превышение прочности контрольного состава на 22,75%.

Увеличение дозировки перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  до 0,3% в составе комплексной добавки Стахемент 2000М Ж30 (0,6%)+ $\text{KMnO}_4$  (0,3%) позволило обеспечить еще более интенсивный набор прочности состава № 6, находящегося в агрессивной среде. Так, через 5 месяцев выдерживания в агрессивной среде прочность повысилась на 24,48% по сравнению с прочностью контрольного состава. Дальнейшее повышение дозировки перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  до 0,5% в составе комплексной добавки не обеспечило дальнейшего роста прочности, после 5 месяцев воздействия агрессивной среды привело к ее снижению на 2%.

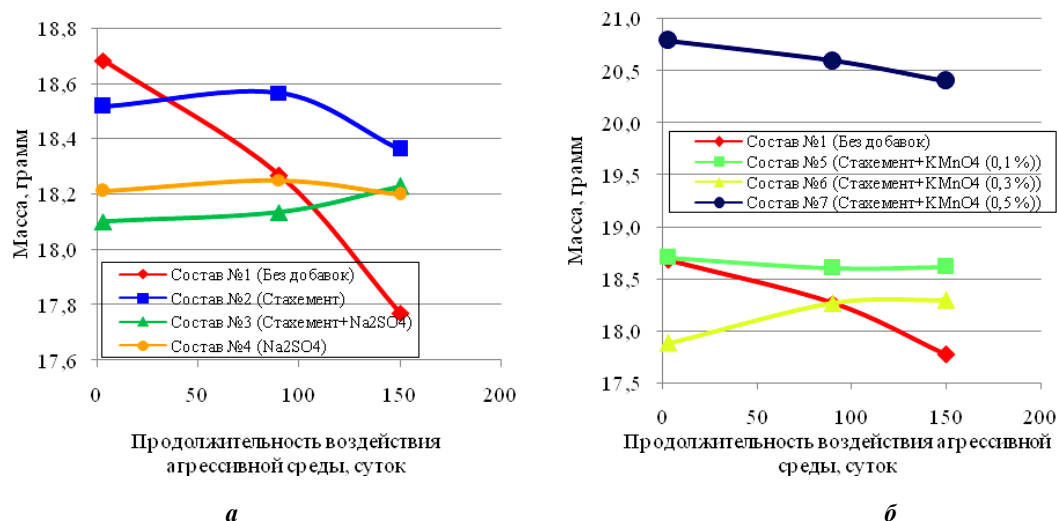
Комплексная добавка Стахемент 2000М Ж30 (0,6%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1%) обеспечивает интенсивный набор прочности в ранние сроки твердения, прочность в возрасте 3 суток после ТВО превышала прочность контрольного состава на 7,76%, через 5 месяцев выдерживания в агрессивной среде превышение прочности составило 3,36%. Таким образом, комплексная добавка Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$  обладает фунгицидными свойствами, при этом оптимальная дозировка перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  составляет 0,1–0,3% от массы цемента.

Потеря массы исследуемых образцов является еще одним критерием оценки биоцидных свойств исследуемых составов. В качестве контрольных значений принята масса образцов в возрасте 3-х суток после ТВО до погружения их в агрессивную среду. Изменение массы образцов цементного камня в зависимости от продолжительности воздействия агрессивной среды представлено в таблице 4.

Таблица 4. – Изменение массы исследуемых образцов в зависимости от продолжительности воздействия агрессивной среды

Номер состава	Масса образцов $m_{об}$ , г (%) в возрасте:	Масса образцов $m_{об}$ , г (%) в агрессивной среде через:	
	3 сут.	3 месяца	5 месяцев
1	18,682 (100)	18,267 (97,78)	17,770 (95,12)
2	18,517 (100)	18,565 (100,26)	18,363 (99,17)
3	18,100 (100)	18,135 (100,19)	18,228 (100,71)
4	18,212 (100)	18,250 (100,21)	18,198 (99,92)
5	18,703 (100)	18,605 (99,48)	18,618 (99,55)
6	17,582 (100)	18,267 (103,90)	18,297 (104,07)
7	20,787 (100)	20,593 (99,07)	20,403 (98,15)

На рисунке 2 (а, б) представлены графики влияния продолжительности воздействия агрессивной среды на массу цементного камня, модифицированного добавками суперпластификатор Стахемент 2000М Ж30, ускорителем твердения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , комплексными добавками Стахемент 2000М Ж30+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$ , Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$ .



**Рисунок 2. – Влияние продолжительности воздействия агрессивной среды на массу цементного камня, модифицированного добавками Стахемент 2000М Ж30+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (а) и Стахемент 2000М Ж30+ $\text{KMnO}_4$  (б)**

Анализ показал, что в ходе эксперимента в основном происходит уменьшение массы образцов. Взвешивание кубиков в начале эксперимента, а также через 3 и 5 месяцев выдерживания в агрессивной среде показало, что массы отдельных образцов не только уменьшаются, но и увеличиваются (составы № 3 и № 6), по-видимому, за счет новообразований.

Измерение значения pH агрессивной среды проводилось в возрасте 3 и 5 месяцев. Результаты измерений представлены в таблице 5. Значение измеренных pH, которое составило 3,41, сравнивалось с pH исходной агрессивной среды.

Известно [5], что кристаллогидраты (гидросиликаты, алюминаты и ферриты кальция), образующиеся при взаимодействии с водой клинкерных минералов и составляющие вместе с наполнителями цементный камень, имеют значительную равновесную растворимость в воде. Это значит, что они остаются устойчивыми при контакте с водой, только в том случае, если в воде имеется достаточная концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В случае если концентрация в воде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ниже равновесной, у гидрата будут отщепляться молекулы извести, и концентрация будет восстанавливаться до равновесной. Чем выше концентрация извести в порах цементного камня, тем выше скорость выщелачивания.

Показано [6], что схожий с изложенным механизм имеет кислотная коррозия в среде кислот, таких как уксусная, молочная и т.п. Отличие кислотной коррозии от коррозии выщелачивания состоит в том, что в данном случае происходит не гидролиз и растворение в воде гидросиликатов кальция и других гидратных фаз, а разрушение последних в водных растворах кислот.

Таблица 5. – Динамика изменения pH агрессивной среды

Номер состава	Начальное значение pH агрессивной среды	pH агрессивной среды с исследуемыми образцами	
		3 месяца	5 месяцев
1	3,41	11,39	10,46
2		11,41	10,59
3		11,45	11,30
4		11,44	10,64
5		11,46	10,82
6		11,42	10,86
7		11,35	10,58

Таким образом, выдерживание образцов в течение 3 месяцев в агрессивной среде органических кислот привело к выщелачиванию и увеличению значения pH окружающей образцы агрессивной среды с 3,41 до 11,4 (снижение кислотности контактирующего раствора органических кислот). Дальнейшее выдерживание образцов в течение 5 месяцев в агрессивной среде приводит к уменьшению pH среды, т.е. начинается процесс разрушения гидросиликатов кальция. Установлено, что менее подвержены коррозионным процессам составы № 3, № 5 и № 6, для которых значение pH составило соответственно 11,30, 10,82 и 10,86 после 5 месяцев воздействия агрессивной среды.

**Заключение.** Экспериментально установлена кинетика изменения прочности, потери массы и pH среды цементного камня, модифицированного комплексными добавками на основе суперпластификатора Стахемент 2000М Ж30, под воздействием агрессивной среды растворов органических кислот, являющихся продуктами жизнедеятельности плесневых грибов. Определено, что образцы цементного камня, модифицированные комплексными добавками Стахемент (0,6%)+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1%), Стахемент (0,6 %)+KMnO<sub>4</sub> (0,1...0,3%), более устойчивы к воздействию агрессивной среды. Исследуемые комплексные добавки обладают фунгицидным действием, позволяют получать цементные композиты с повышенной плотностью и прочностью для эксплуатации в условиях биологически активных сред.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Parfenova, L. Protection from construction biodeteriorations / L. Parfenova, A. Shauro, A. Karmalys // European and national dimension in research : materials of conference : in 3 parts, Novopolotsk, 2016. – Part 3. Technology. – 2016. – С. 71–72.
2. Строганов, В.Ф. Методика испытаний минеральных строительных материалов на биостойкость / В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева // Изв. КГАСУ. – 2011. – № 3 (17). – С. 150–156.
3. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам : ГОСТ 10180-2012 / Гос. стандарт России. – М., 2013. – 36 с.
4. Денисова, Ю.В. К вопросу использования фунгицидных добавок в борьбе с биокоррозией композиционных соединений / Ю.В. Денисова // Вестн. науки и образования Северо-Запада России. – Т. 1, № 1. – 2015. – С. 4.
5. Парфёнов, С.Г. К вопросу влияния степени агрессивности среды на коррозию железобетона / С.Г. Парфёнов, М.В. Моргунов // Вестн. ВолгГАСУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2013. – Вып. 31 (50). Ч. 2 : Строительные науки. – С. 3.
6. Толыпина, Н.М. Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Н.М. Толыпина. – Белгород, 2014. – 354 л.

Поступила 05.06.2017

#### BIOSTABILITY OF MODIFIED CEMENT STONE TO THE MOLDY MUSHROOMS

L. PARFIONOVA, J. VISHNIAKOVA, A. SHAURO

*The paper presents the results of studies of the biostability of cement stone, modified with the superplasticizer Stachement 2000M G30 and complex additives based on it. The degree of exposure of moldy mushrooms to cement stone was evaluated by immersing the samples in a model medium from solutions of three organic acids, which are the products of the vital activity of microorganisms. It is shown that samples of cement stone with complex additives are more resistant to the influence of an aggressive environment in terms of strength, weight loss and pH change of the model medium. It was found that the complex additives Stachement 2000M G30 (0,6%)+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1%), Stachement 2000M G30 (0,6%)+KMnO<sub>4</sub> (0,1...0,3%) in optimal dosages have fungicidal action and allow to obtain a cement stone resistant to the effects of moldy mushrooms.*

**Keywords:** biostability, cement stone, complex additives, model medium, moldy mushrooms.